



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003277604 A**(43) Date of publication of application: **02.10.03**

(51) Int. Cl.

C08L 77/00
C08J 5/04
C08K 3/16
C08K 5/098
C08K 7/14

(21) Application number: **2002088937**(71) Applicant: **ASAHI KASEI CORP**(22) Date of filing: **27.03.02**(72) Inventor: **OYAMADA HIROSHI**

**(54) GLASS FIBER-REINFORCED RESIN
 COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glass fiber-reinforced polyamide resin composition, excellent in mechanical characteristics such as tensile strength, bending elastic modulus and further excellent in heat-aging resistance, environmental stress crack resistance and antifreeze resistance, and to provide a molding therefrom.

SOLUTION: This glass fiber-reinforced resin composition is characterized by consisting of (A) 100 pts.wt. polyamide 66 resin, (B) 50-150 pts.wt. higher aliphatic polyamide having 6-11 ratio of the number of methylene groups to the number of amide groups (CH_2/NHCO) in the polymer main chain and (C) 50-150 pts.wt. glass fiber, and containing (D) 10-1,000 ppm copper compound calculates as copper element in both (A) the polyamide 66 resin and (B) the higher aliphatic polyamide resin.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-277604

(P2003-277604A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/04	C F G	C 0 8 J 5/04	C F G 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/16		C 0 8 K 3/16	
5/098		5/098	
7/14		7/14	
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2002-88937(P2002-88937)

(22)出願日 平成14年3月27日(2002.3.27)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 小山田 洋

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4F072 AA02 AB09 AD44 AE10 AK05

4J002 CL00X CL01X CL03W DD087

DL006 EG047 FA046

(54)【発明の名称】 ガラス繊維強化樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 引張強度、曲げ弾性率等の機械的特性に優れ、更に、耐熱エージング性、耐環境応力クラック性、耐不凍液性に優れたガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物および成形品の提供。

【解決手段】 (A) ポリアミド66樹脂100重量部に対し、(B) ポリマー主鎖中のメチレン基数とアミド基数の比(C_H2/NHCO)が6~11である高級脂肪酸族ポリアミド50~150重量部、(C) ガラス繊維50~150重量部から構成され、(A) ポリアミド66樹脂と、(B) 高級脂肪酸族ポリアミド樹脂の両方に、(D) 銅化合物が銅元素として10ppm~1000ppm含まれることを特徴とするガラス繊維強化樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリアミド 66 樹脂 100 重量部に対し、(B) ポリマー主鎖中のメチレン基数とアミド基数の比 (CH_2/NHCO) が 6~11 である高級脂肪酸族ポリアミド 50~150 重量部、(C) ガラス繊維 50~150 重量部から構成され、(A) ポリアミド 66 樹脂と、(B) 高級脂肪酸族ポリアミド樹脂の両方に、(D) 銅化合物が銅元素として 10ppm~1000ppm 含まれることを特徴とするガラス繊維強化樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) ポリアミド 66 樹脂 100 重量部に対し、(B) ポリマー主鎖中のメチレン基数とアミド基数の比 (CH_2/NHCO) が 6~11 である高級脂肪酸族ポリアミド 50~150 重量部、(C) ガラス繊維 50~150 重量部から構成され、(A) ポリアミド 66 樹脂と、(B) 高級脂肪酸族ポリアミド樹脂の両方に、(D) 銅化合物が銅元素として 20ppm~1000ppm 含まれるガラス繊維強化樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、引張強度、曲げ弾性率等の機械的特性に優れ、更に、耐熱エージング性、耐環境応力クラック性、耐不凍液性に優れたガラス繊維強化樹脂組成物および成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は機械的特性および耐熱性に優れるという特徴を活かして様々な産業分野で利用されている。特に自動車エンジン周辺では機構部品として材料に高い信頼性が必要であるため、ガラス繊維を複合強化することで更に機械的特性を向上させたいいわゆる強化ポリアミド樹脂が好適に用いられている。これらの部品でもラジエーター周りの不凍液や道路凍結防止材に接触する可能性の高い部品には長期の耐熱特性や耐薬品性に優れたポリアミド樹脂材料が望まれている。しかしながら、単にガラス繊維で強化されたポリアミド樹脂材料では、機械的強度については十分満足するものの、長期特性や耐薬品性については不十分である。これらのを改善すべく、これまでに様々な手法が提案されている。

【0003】例えば、耐不凍液性、外観および離型性を改善する目的で特開平 11-166119 号公報には、ポリアミド樹脂、ガラス繊維、アジン系染料および脂肪酸族ビスアミド化合物および／または高級脂肪酸金属塩からなる原材料をポリマーが溶解した時点でガラス繊維と混練することにより製造される強化ポリアミド樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この提案では塩化カルシウム等の道路凍結防止剤に対する耐薬品性については十分に満足できるものではなかった。また、特開平 4-309561 号公報には、高級脂肪酸族ポリアミドをブレンドし、成形体に層構造を形成せしめ、塩化カルシ

ウムによるクラック発生が抑制されたポリアミド組成物が提案されている。しかし、このような組成物においても耐塩化カルシウム性は改善されるものの、耐熱老化性においては不満足な材料であった。

【0004】以上のようにこれまでガラス繊維強化ポリアミド樹脂においては機械的特性と長期の耐熱特性や耐薬品性を同時に改善できる手法がなく、このような特性を同時に満足できる材料が望まれていた。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、引張強度、曲げ弾性率等の機械的特性に優れ、更に、耐熱エージング性、耐環境応力クラック性、耐不凍液性に優れたガラス繊維強化樹脂組成物および成形品を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド 66 樹脂、高級脂肪酸族ポリアミド樹脂、ガラス繊維からなる組成物の両ポリアミド層に銅系安定剤を存在させることにより、引張強度、曲げ弾性率等の機械的特性に優れ、更に、耐熱エージング性、耐環境応力クラック性、耐不凍液性に優れた組成物および成形体を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

30 【0007】即ち、本発明は、(1) (A) ポリアミド 66 樹脂 100 重量部に対し、(B) ポリマー主鎖中のメチレン基数とアミド基数の比 (CH_2/NHCO) が 6~11 である高級脂肪酸族ポリアミド 50~150 重量部、(C) ガラス繊維 50~150 重量部から構成され、(A) ポリアミド 66 樹脂と、(B) 高級脂肪酸族ポリアミド樹脂の両方に、(D) 銅化合物が銅元素として 10ppm~1000ppm 含まれることを特徴とするガラス繊維強化樹脂組成物。(2) (A) ポリアミド 66 樹脂 100 重量部に対し、(B) ポリマー主鎖中のメチレン基数とアミド基数の比 (CH_2/NHCO) が 6~11 である高級脂肪酸族ポリアミド 50~150 重量部、(C) ガラス繊維 50~150 重量部から構成され、(A) ポリアミド 66 樹脂と、(B) 高級脂肪酸族ポリアミド樹脂の両方に、(D) 銅化合物が銅元素として 20ppm~1000ppm 含まれるガラス繊維強化樹脂組成物からなる成形品。

40 【0008】以上 (1)、(2) 記載のガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物および成形品に関するものである。以下本発明を詳しく説明する。本発明に係わる

(A) ポリアミド 66 樹脂としては、ポリアミド 66 以外のポリアミドが 15 重量%未満の範囲で他の形成モノマーとの共重合体もしくは他のポリアミドとのブレンド物として用いてもよい。このような共重合体およびブレンド物としては、例えば、ポリアミド 66 と、ポリアミド 6、ポリアミド 10、ポリアミド 12、ポリアミド 6I、ポリアミド 6T および／またはポリアミド MDX 6 等

との共重合、あるいはブレンド物をあげることができる。

【0009】本発明に用いるポリアミド66樹脂のJIS K6810に準じた98%硫酸中濃度1%、25℃で測定される相対粘度は、靱性・機械的強度および成形加工の観点から1.6~3.7の範囲のポリアミドが好適に用いられ、さらに好ましい相対粘度の範囲は2.0~3.1である。更に本発明のポリアミド樹脂は、機械的特性の観点からアミノ末端基がポリアミド樹脂1kg当たり20~200ミリ当量であることが好ましく、更に好ましくは30~60ミリ当量である。

【0010】本発明に用いる(B)高級脂肪族ポリアミドとしては、アミド結合を有する線状高分子であり、このようなポリアミドとしてはポリアミド7、ポリアミド9、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド69、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド1212等またはこれらの混合物を上げることができる。主鎖中のメチレン基数とアミド基数の比率が6未満のポリアミドでは金属ハロゲン化物による環境応力亀裂に対する抵抗性改善への寄与が不十分となり、その比率が1以上10未満のポリアミドではポリアミド66との相溶性が損なわれるため、得られる組成物の機械的特性が劣るものになってしまう。高級脂肪族ポリアミドの添加量はポリアミド66樹脂100重量部に対して、環境応力亀裂および機械的特性の観点から50~150重量部の範囲である。

【0011】尚、(A)ポリアミド66樹脂と(B)高級脂肪族ポリアミド樹脂の各々の相には(D)銅化合物が存在する必要がある。これらの銅化合物としては酢酸銅、臭化銅およびヨウ化銅(場合によってはヨウ化カリウムや臭化カリウムを併用)を上げることができる。銅化合物の添加量は、耐熱老化性および金属腐食等の観点から銅元素としてそれぞれのポリアミド樹脂に対して、10~10000ppmの範囲である。

【0012】これらの銅化合物はポリアミド製造中のいずれの工程で実施してもかまわない。例えばモノマー中へ酢酸銅およびヨウ化銅を構成成分として含有する銅化合物を添加し、その後、重合を行っても良いし、重合によりポリマーを得た後に押出機や成形機等の加工工程中で溶融状態のポリアミド中に添加してもかまわない。また、直接ポリマーペレットと混合し、その後、成形加工工程に供してもかまわない。

【0013】本発明に用いる(C)ガラス繊維はポリアミド樹脂の補強材として用いるものであれば如何なるものを用いても良いが、ガラス繊維をポリアミド樹脂と溶融混合する際のハンドリング性の観点からガラス繊維長さ1~10mm、平均ガラス繊維直径8~25μmのチョップドタイプの短繊維が好ましい。特に好ましいガラス繊維の形状は、補強効果とガラス繊維分散性の点から、繊維長さ2~7mm、平均繊維直径8~15μmの

ガラス繊維である。

【0014】また、ポリアミド樹脂中に含有されるガラス繊維のアスペクト比は、機械的特性および成形品外觀の観点から10~50が好ましく、更に好ましくは20~40である。尚、ここでいうガラス繊維のアスペクト比とはガラス繊維の重量平均長さを数平均繊維直径で除した値である。また、ポリアミド中に含有されるガラス繊維の直径はポリアミドと混合する以前の状態のガラス繊維原料の直径とほぼ等しい。

10 【0015】更に、ガラス繊維はポリアミド樹脂用の集束剤(これはいわゆるサイジングを目的とした集束成分とポリアミド樹脂との接着性を目的とした表面処理成分を含む)で表面処理されているものが好ましい。ここで用いる集束剤としては、無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体及びシラン系カップリング剤及び/又はアクリル酸系共重合体及び/又はウレタン系ポリマーを主たる構成成分とするものであるが、特に振動疲労特性への改善効果から無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体とアミノ基含有シランカップリング剤を主たる構成成分とするものが最も好ましい。

20 【0016】集束剤を構成する無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体として具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2,3-ジクロロブタジエン、1,3-ペンタジエン、シクロオクタジエン等の不飽和単量体と無水マレイン酸との共重合体が挙げられ、その中でもブタジエン、スチレンと無水マレイン酸との共重合体が特に好ましい。更にこれら単量体は2種以上併用してもよいし、例えば、無水マレイン酸とブタジエンの共重合体と無水マレイン酸とスチレンの共重合体を混合して使用する等のブレンドによって使用してもかまわない。

30 【0017】上記無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体は平均分子量2,000以上であることが好ましい。又、無水マレイン酸と不飽和単量体との割合は特に制限されない。更に無水マレイン酸共重合体に加えてアクリル酸系共重合体やウレタン系ポリマーを併用して用いても何ら差し支えない。

40 【0018】本発明の集束剤を構成するもう一つの成分であるシラン系カップリング剤としては通常ガラス繊維の表面処理に用いられるシラン系カップリング剤がいずれも使用できる。具体的には、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤; γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤が挙げられ

る。

【0019】また、 γ -メタクリロキプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキプロピルトリエトキシシラン等のメタクロキシシラン系カップリング剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン等のビニルシラン系カップリング剤などが挙げられる。

【0020】これらカップリング剤は2種以上併用して用いることもできる。これらの中で特にポリアミド樹脂との親和性からアミノシラン系カップリング剤が最も好ましく、その中でも γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシランが最も好ましい。上記無水マレイン酸共重合体とシラン系カップリング剤との使用割合は比較的良好な物性バランスを与える前者100重量部に対して後者0.01～20重量部の割合が好ましい。通常、無水マレイン酸共重合体とシラン系カップリング剤は水溶媒中で混和して集束剤として用いられるが、更に必要に応じて界面活性剤、滑剤、柔軟剤、帯電防止剤などを加えても良い。

【0021】集束剤はガラスを繊維状に加工する工程、あるいは加工された後の工程でガラス繊維表面に付着させて用いるが、これを乾燥させると、上記共重合体とカップリング剤からなる被膜がガラス繊維表面に形成される。この時の集束剤の乾燥後の最終付着量は、樹脂組成物の物性および成形品外観の観点からガラス繊維100重量部当たり0.1～2重量部の範囲にあることが好ましい。より好ましい集束剤の付着量はガラス繊維100重量部当たり0.2～1.0重量部の範囲である。ここで、集束剤付着量とはガラス繊維の60分間の灼熱後の強熱減量として計測されるものでありJIS R 3420に準拠して求められる。

【0022】本発明のガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物におけるガラス繊維の配合量は、成形品機械的特性および外観（A）ポリアミド66樹脂100重量部に対して（C）ガラス繊維50～150重量部、好ましくは70～120重量部である。本発明のガラス繊維強化樹脂組成物は、例えば、二軸押出機を用いて、最も上流側に位置するフィード孔（トップフィード）より、所定量のポリアミド66樹脂および高級脂肪族ポリアミド樹脂を供給し、当該ポリアミド樹脂が熔融状態に到達した時点で、所定形状のガラス繊維を所定量サイドフィードし、押出機下流側先端に取り付けられた紡孔でストランド状に成形した後、冷却し切断することで得られる。ここで言うポリアミド樹脂が熔融状態に到達した時点とは、当該ポリアミド樹脂をDSC（示差走査熱量計）を用いて昇温速度20℃/分で測定したときの吸熱ピーク温度（融点）プラス20℃の温度以上に熔融ポリアミド

樹脂の温度が到達した時点と言う。なお、複数の混合ポリアミド樹脂を用いる場合は融点の最も高いポリアミド樹脂の融点プラス20℃の温度以上に到達した時点当該混合ポリアミド樹脂が熔融状態に到達したものとす

る。

【0023】本発明のガラス繊維強化樹脂組成物は、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形等の成形加工に用いることができる。また、本発明の目的を損なわない範囲で、本発明の樹脂組成物には所望に応じて種々の添加剤、例えば銅化合物およびリン化合物等のポリアミド用熱安定剤、ヒンダードフェノールおよびヒンダードアミン等の酸化劣化防止剤、マンガン化合物等の光安定剤、タルク、ボロンナイトライド等の核剤、炭酸カルシウム、ウオラストナイト、カオリン、焼成カオリンおよびマイカ等のミネラルフィラー、カーボンブラック、酸化チタン、ニグロシンおよびフタロシアニン系染料等の着色剤や可塑剤、帯電防止剤、他の熱可塑性樹脂等を配合できる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下の実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に用いた原材料及び測定方法を以下に示す。

〔原材料〕

〔1〕ポリアミド66樹脂

PA66：相対粘度2.5、アミノ末端基数45m当量／kg、銅系安定剤添加品（Cu濃度100ppm）

〔2〕高級脂肪族ポリアミド

PA612：相対粘度2.2、アミノ末端基数45m当量／kg

〔3〕ガラス繊維

GF：日本電気硝子（株）製、CS03T275H ガラス繊維直径10 μ m、ガラス繊維平均長さ3mm

〔4〕銅化合物

酢酸銅一水和物：和光純薬工業製

ヨウ化銅：和光純薬工業製

〔5〕ハロゲン化物

ヨウ化カリウム：和光純薬工業製

【0025】〔試験片の作成〕

①引張強度試験片および曲げ試験片の作成

射出成形機（日精樹脂製：PS40E）を用い、金型温度80℃で、ASTMD638 TYPE Iおよび長さ5インチ×幅0.5インチ×厚さ1/8試験片を成形した。

②エージング後のベンディング試験

射出成形機（東芝機械製：IS150E）を用い、金型温度80℃で、130×130×3mmの板状試験片を成形した。

【0026】〔測定方法〕

（1）ASTMD638に準じて、試験片を引張試

験機（東洋精機製：UTM25）で、23℃、クロスヘッドスピード5mm/minの条件で測定を行った。

（2）曲げ弾性率

ASTM D790に準じて、試験片を引張り試験機（東洋精機製：UTM25）で、23℃、クロスヘッドスピード5mm/minの条件で測定を行った。

（3）耐不凍液性

3Lオートクレーブ中にトヨタ純正LLCと蒸留水を各々1Lずつ計量し、LLC水溶液中にASTM D638 TYPE I試験片を浸漬した。その後、オートクレーブを密閉し、140℃のオイルバスにオートクレーブを浸漬し、200h後に試験片を取り出し、引張り試験を行った。処理前の引張り強度の結果を100とした際のLLC処理後の引張り強度保持率を算出した。

【0027】（4）耐環境応力亀裂性

80℃の熱水中で4時間浸漬したASTM D638 TYPE I試験片を600kg/cm²の一定応力で曲げた状態に保ち、30重量%塩化カルシウム水溶液をその表面に塗布後、100℃温度に1時間放置後の試験片のクラック発生状態を観察した。その際、クラックの発生したものを×、発生しないものを○として評価した。

【0028】（5）エージング後のベンディング試験

130×130×3mmの板状試験片を樹脂の流動方向と直角方向に切削し、短冊状試験片（12.7×130*

*×3mm）を切り出した。切り出した試験片を150℃オーブン中500時間処理後、取り出し、樹脂の流動方向と直角な方向に対して2%の曲げひずみをかけ、成形片の亀裂の有無を確認した。

【0029】

【実施例1～6】東芝機械（株）製TEM35BS、2軸押出機を用いてシリンダー設定温度290℃、スクリュウ回転数300rpm、トータルフィード量50kg/hでトップフィード孔にガラス繊維以外の混合原料を供給、サイドフィード孔からガラス繊維を熔融したポリアミド樹脂中に表1の比率になるように供給し、紡孔より押し出されたストランドを冷却後、長さ3mm、直径3mmのベレット状に切断、乾燥して、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物ベレットを得た。得られたベレットを上述の方法でシリンダー温度290℃の条件で成形し、評価した。その結果を表1に示す。

【0030】

【比較例1～5】トップフィードする混合原料およびサイドフィードするガラス繊維を表2に示す組成とした以外は実施例1と同様の方法でガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得て、諸特性を評価した。その結果を表2に示す。

【0031】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリアミド66	【重量部】	100	100	100	100	100	100
Cu濃度	【ppm】	100	30	100	100	100	100
高級脂肪族ポリアミド	【重量部】	100	100	70	140	100	100
Cu濃度	【ppm】	100	30	100	100	100	100
ガラス繊維	【重量部】	100	100	100	100	66	150
引張強度	【MPa】	190	190	195	180	175	220
曲げ弾性率	【GPa】	9.2	9.2	9.5	8.2	7.5	
耐不凍液性	【MPa】	110	100	100	100	80	135
耐環境応力亀裂性	【-】	○	○	○	○	○	○
耐熱後ベンディング	【-】	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0032】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリアミド66	【重量部】	100	100	100	100	100
Cu濃度	【ppm】	100	100	—	5	—
高級脂肪族ポリアミド	【重量部】	100	100	100	100	100
Cu濃度	【ppm】	—	5	100	100	—
ガラス繊維	【重量部】	100	100	100	100	100
引張強度	【MPa】	190	190	200	160	190
曲げ弾性率	【GPa】	9.2	9.2	10	6.8	9.1
耐不凍液性	【MPa】	110	110	75	100	105
耐環境応力亀裂性	【-】	○	○	×	○	○
耐熱後ベンディング	【-】	あり	あり	あり	あり	あり

【0033】

【発明の効果】本発明のガラス繊維強化樹脂組成物は、引張強度、曲げ弾性率等の機械的特性に優れ、更に、耐熱エージング性、耐環境応力クラック性、耐不凍液性が向上しているため、厳しい信頼性の要求されるエンジンカバー、ラジエータータンク、カーヒータータンク、ウ

ォーターバルブ、ウォーターポンプ、ラジエーターパイプ等の自動車アンダーフード部品に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において、エージング後のベンディング試験の測定に用いた試験片の切り出し概略図で

ある。

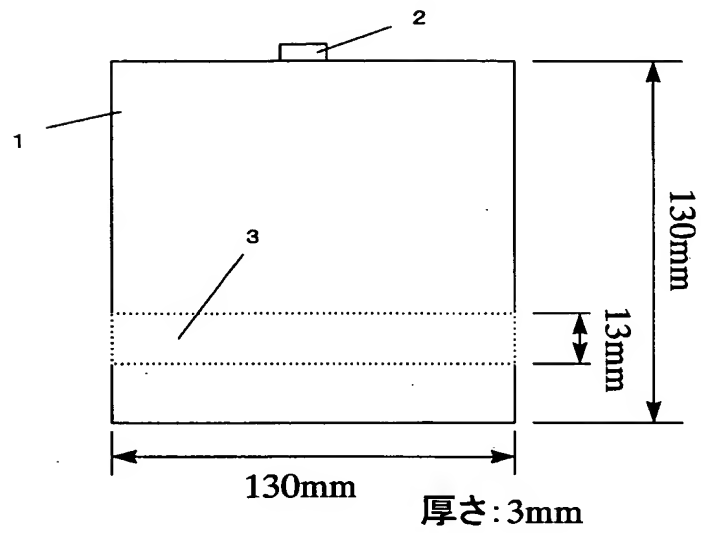
【符号の説明】

1 平板状成形品

2 ゲート

3 試験片切り出し部

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.